

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-001890

(43)Date of publication of application : 08.01.2002

(51)Int.Cl.

B32B 27/36

C08G 63/06

C08K 5/00

C08L 67/04

(21)Application number : 2000-183970

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 20.06.2000

(72)Inventor : YOSHIMURA ISAO

(54) MULTILAYERED ADHERENT HEAT-RESISTANT WRAPPING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayered adherent heat-resistant wrapping film excellent in heat resistance and barrier properties, suitable as a household wrapping film to be used for packaging various containers (made of ceramics, plastics or the like) or for wrapping packaging using no container and especially suitable for a use at the time of heating use.

SOLUTION: The multilayered adherent heat-resistant wrapping film has a layer comprising a resin (A) based on a glycolic acid polymer with a crystal melting point of 120-250° C, and a layer comprising a resin composition (D) prepared by adding 3-25 pts.wt. of a liquid additive (C) to 100 pts.wt. of a resin (B) based on an aliphatic polyester resin with a crystal melting point of 110-220° C other than the glycolic acid polymer. The tensile modulus of this film is at least 15-180 kg/mm², the heat resistance thereof is 120° C or higher and the adhesion (work done) thereof is 5-50 g.cm/25 cm².

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-1890

(P 2 0 0 2 - 1 8 9 0 A)

(43) 公開日 平成14年1月8日(2002.1.8)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
|----------------------------|------|------------|------------|
| B32B 27/36 | | B32B 27/36 | 4F100 |
| C08G 63/06 | ZBP | C08G 63/06 | 4J002 |
| C08K 5/00 | | C08K 5/00 | 4J029 |
| C08L 67/04 | ZBP | C08L 67/04 | ZBP |

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全17頁)

(21) 出願番号 特願2000-183970(P 2000-183970)

(22) 出願日 平成12年6月20日(2000.6.20)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 吉村 功

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 100103436

弁理士 武井 英夫 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層密着性耐熱ラップフィルム

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性と同時にバリアー性等にも優れた家庭用ラップフィルムとして、各種容器（磁器製、プラスチック製等）包装用、又容器無しのラッピング包装用、特に加熱使用時の用途共に好適な密着性多層耐熱ラップフィルムを提供する。

【解決手段】 結晶融点が120～250℃のグリコール酸系重合体を主体とする樹脂（A）から成る層と、該グリコール酸系重合体以外の結晶融点が110～220℃の脂肪族ポリエステル系樹脂を主体とする樹脂（B）100重量部に対し、液状添加剤（C）を3～25重量部含む樹脂組成物（D）から成る層とを有する多層フィルムであって、引張弾性率が少なくとも15～180 kg/mm²で、耐熱性が120℃以上で、密着性（同仕事量）が5～50 g・cm/25 cm²であることを特徴とする多層密着性耐熱ラップフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶融点が120～250℃のグリコール酸系重合体を主体とする樹脂(A)から成る層と、該グリコール酸系重合体以外の結晶融点が110～220℃の脂肪族ポリエステル系樹脂を主体とする樹脂(B)100重量部に対し、液状添加剤(C)を3～25重量部含む樹脂組成物(D)から成る層とを有する多層フィルムであって、引張弾性率が少なくとも15～180kg/mm²で、耐熱性が120℃以上で、密着性(同仕事量)が5～50g・cm/25cm²であることを特徴とする多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項2】 フィルムの100℃における加熱収縮率X%と、加熱収縮応力Yg/mm²、及びその両者の関係が、下記の式(1)～式(3)の関係式の範囲内にあることを特徴とする請求項1に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

$$(式1) \quad Y \leq (1500 - 20X) / 3$$

$$(式2) \quad 0 \leq X \leq 45$$

$$(式3) \quad 0 \leq Y \leq 500$$

【請求項3】 グリコール酸系重合体が、グリコール酸より成る構成単位を少なくとも50モル%含む重合体であることを特徴とする請求項1又は2に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項4】 グリコール酸系重合体がグリコール酸の共重合体であって、該グリコール単量体と共重合する単量体が、L乳酸、D乳酸、Lラクチド、Dラクチド、DLラクチド、メソラクチド、3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、ε-カプロラクトン、2-ヒドロキシ-2,2-ジアルキル酪酸、4-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシヘキサン酸から選択される少なくとも一種の単量体であり、該単量体よりなる構成単位を合計で1.5～30モル%含む共重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項5】 グリコール酸系重合体を主体とする樹脂が、グリコール酸系重合体が少なくとも50～99重量%と、混合樹脂としてグリコール酸系重合体以外の熱可塑性樹脂を1～50重量%含む樹脂組成物であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項6】 グリコール酸系重合体以外の熱可塑性樹脂が、乳酸よりなる構成単位を少なくとも50モル%含む重合体、3-ヒドロキシ酪酸よりなる構成単位を少なくとも50モル%含む重合体、2-ヒドロキシイソ酪酸よりなる単位を少なくとも50モル%含む重合体からなる群から選択される少なくとも1種の脂肪族ポリエステル系重合体であることを特徴とする請求項5に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項7】 グリコール酸系重合体の結晶化度が、10～80%であることを特徴とする請求項1、3又は4

に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項8】 グリコール酸系重合体以外の脂肪族ポリエステル系樹脂が、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-2,2-ジアルキル酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシヘキサン酸より選ばれる単量体よりなる単位を50モル%以上含む重合体を少なくとも一種含有する脂肪族ポリエステル系樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項9】 グリコール酸系重合体以外の脂肪族ポリエステル系樹脂が、乳酸系樹脂を主体としたものからなることを特徴とする請求項1又は8に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項10】 液状添加剤(C)が、その主体とする成分の50℃の粘度が少なくとも5センチポイズ、100℃の粘度が1000センチポイズ以下である液体であり、かつその主体とする成分の沸点が170℃以上であることを特徴とする請求項1に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項11】 液状添加剤(C)が、脂肪族系アルコール、脂環族系アルコール、及びこれらの多価アルコール、及びこれらの縮重合体、から選ばれる少なくとも一種のアルコール成分と、脂肪族脂肪酸、脂肪族多価カルボン酸、芳香族多価カルボン酸から選ばれる少なくとも一種の酸成分との自由なエステル、天然脂肪酸エステル、脂肪族ヒドロキシカルボン酸とアルコール及び/又は脂肪族脂肪酸とのエステル、及びこれらエステル類の変性物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、及びそのエステル、脂肪族ポリエステルのオリゴマー(環状2量体を含む)、ミネラルオイル、流動パラフィン、飽和炭化水素化合物よりなる低重合体、から選択される少なくとも1種の可塑剤であることを特徴とする請求項1又は10に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項12】 多層フィルムが、全層の厚みの内、合計厚み比率が5～95%の該樹脂組成物(D)からなる2層と、同厚み比率95%～5%の少なくとも1層の該樹脂(A)からなる層とからなる少なくとも3層から構成されていることを特徴とする請求項1に記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項13】 多層フィルムが、少なくとも1層のグリコール酸系重合体を主体とする樹脂(A)からなる層、少なくとも1層の樹脂組成物(D)からなる層、および少なくとも1層の回収層とから構成されており、かつ樹脂(A)からなる層の厚みと樹脂組成物(D)からなる層の厚みとの合計厚みに対して、樹脂(A)からなる層の合計厚みが10～90%であり、樹脂組成物

(D)からなる層の合計厚みが90～10%であり、回収層の厚みが全層の合計厚みに対して50～5%であることを特徴とする請求項1に記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特にその用途は限定されないが、包装用、特に家庭用ラップフィルムとして好適に使用される、多層密着耐熱性ラップフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】家庭用ラップフィルムは、主として冷蔵庫や冷凍庫での食品の保存用や、電子レンジでの加熱用に、容器に盛った食品をオーバーラップするのに使用される。このため、家庭用ラップフィルムには、適度の弾性率、透明性は、勿論のこと、包装性、保存性（ある程度の臭いバリアー性があり移り香しないこと、保存時被包装物が乾燥しないこと）、加熱中での熔融穿孔、大きな変形、容器への融着、それ自身の変質し無い（安定性が有る）こと、及びラップ同士や容器に対する低温から高温域までの適度な密着性、包装時するとき嵩高くなることなく且つ剥がれなくセツト性が良いこと等が要求されている。

【0003】市販されている家庭用ラップフィルムとしては、現在、最も使い勝手・品質・性能等の良い延伸ポリ塩化ビニリデン系樹脂を主体としたフィルムと、その他に後述のラップ適性においては大幅に劣る押出しキャスト法による、ポリエチレン系樹脂、可塑化ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ4-メチルペンテン-1系樹脂等を主成分としたフィルムよりなるもの等が挙げられる。しかも、あらゆる面でより性能・安全性が高いと思われる脂肪族ポリエステル系樹脂からなるものは未だかつて無く、該塩化ビニリデン系樹脂からなる該ラップフィルムを、性能・安全性・環境面から越えるレベルのものは未だかつて見られていない。

【0004】例えば、家庭用ラップフィルムではないが、ポリ乳酸樹脂からなる延伸フィルムが特開平6-23836号公報等に開示されているが、該公報に記載のフィルムは、その引張弾性率において 220 kg/mm^2 を超え、あまりにその値が高すぎる感触悪い硬質フィルムであり、このフィルムでは、本発明に後述するラップ適性、特にラップ同士の密着性も無く、全く家庭用ラップフィルムとしては適しておらず、又その用途も異なる分野のフィルムである。

【0005】又、特開平9-272794号公報には、従来一般の包装用ポリエチレン袋用途に向けたフィルムに関して、生分解性及び柔軟性を付与するために、ポリ乳酸樹脂に軟化点が低く且つ結晶化点が室温以下の柔軟な他種の脂肪族ポリエステル樹脂を多量（25～80重量％）に混合して、柔軟性を付与し、且つ両樹脂の分子間の相互作用により結晶化を制御（抑制）し、透明性を付与したフィルムが開示されているが、該フィルムも本発明で目的とする家庭用ラップ用途と異なる分野のものである。

【0006】又、特開平7-257660号公報には、ポリ乳酸樹脂を主成分とするフィルムであって、ポリ乳酸樹脂を利用することによる野菜、花卉、果実等の輸送時、貯蔵時に使用する樹脂本来の性質から派生する呼吸性（水蒸気透過度が $50\sim300\text{ g/m}^2\cdot24\text{ hr}$ と高く、酸素透過性の良い）をセールスポイントにしたフィルムが開示され、従来より同市場に君臨している。2軸延伸ポリスチレンフィルム（通称OPSフィルム）での包装分野の鮮度保持用途に向けた工夫や、厚み $10\sim500\text{ }\mu\text{m}$ フィルム等の開示があるが、これらは、密着性と耐熱性、バリアー性等を同時に満たすフィルムではなく、本発明の用途とは異なる分野のものであり、後述の本発明の特定のラップには都合良くは使い難いものである。

【0007】又、特開平10-60136号公報には、特定のポリグリコール酸（ホモポリマー）の延伸フィルムの開示があり、その実施例には、高い引っ張り弾性率（約 $850\sim950\text{ kg/mm}^2$ ）、等が記述されているが、上述の場合と同様に、どの実施例のフィルムも、ラップとして最適領域の特性付与の技術的工夫がなされていなく、ラップとしての適当な弾性率の範囲は本発明の範囲と異なり、特に密着性等についての記載は全く無く、ましてや本発明の如く更に優れたラップ適性を発揮する性能のフィルムは特定されない。そこで本発明者らは、これらの問題を解決する為に、特開2000-37837号公報において、之等の特定の脂肪族ポリエステル系樹脂から構成される多層のラップフィルムの提案をなした。これら主に、脂肪族ポリエステル系樹脂を主体とした層構成からなるラップフィルムが主体であり包装性能の内の一つである、例えばバリアー性と耐熱性等を同時に必ずしも付与するものではない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、多層状の、特定のグリコール酸系重合体を主体とする樹脂（A）から成る層を少なくとも1層含有し、更に、該グリコール酸系重合体以外の脂肪族ポリエステル系樹脂を主体とする樹脂（B）100重量部に対し、液状添加剤（C）を3～25重量部含む樹脂組成物（D）から成る層を少なくとも1層を有する多層フィルムであって、耐熱性と同時にバリアー性等にも優れた家庭用ラップフィルムとして、各種容器（磁器製、プラスチック製等）包装用、又容器無しのラッピング包装用、特に加熱使用時の用途共に好適な密着性多層耐熱ラップフィルムを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、結晶融点が $120\sim250^\circ\text{C}$ のグリコール酸系重合体を主体とする樹脂（A）から成る層と、結晶融点が $110\sim220^\circ\text{C}$ の該グリコール酸系重合体以外の脂肪族ポリエステル系樹脂を主体とする樹脂（B）100重量部に対

して液状添加剤(C)を3~25重量部含む樹脂組成物(D)から成る層とを有する多層フィルムであって、引張弾性率が少なくとも $15 \sim 180 \text{ kg/mm}^2$ で、耐熱性が 120°C 以上で、密着性(同仕事量)が $5 \sim 50 \text{ g} \cdot \text{cm}/25 \text{ cm}^2$ であることを特徴とする多層密着性耐熱ラップフィルムを提供するものである。本発明において、結晶融点が 120°C 以上 250°C 以下のグリコール酸系脂肪族ポリエステルを主体とする樹脂(A)は、グリコール酸の直接重合、又は該環状(二量)体の開環重合、これらのエステル化物の重縮合、又は該基材単量体と他の単量体とを共重合したものであり、好ましくは共重合したものである。

【0010】具体的には、該基材単量体に共重合する場合、他種単量体としての脂肪族ヒドロキシカルボン酸類としては、例えば、乳酸、2-ヒドロキシ-2, 2-ジアルキル酢酸(炭素数1~5のアルキル基)、3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、3-ヒドロキシヘキサン酸、4-ヒドロキシブタン酸、その他公知のもの等から選ばれる少なくとも一種が好ましい。但し、これらの環状二量体、光学異性体(D体、L体、DL体、メソ体)、オリゴマー等が存在するものはそれらも含めるものであり、又エステル類を原料として共重合しても良い。共重合する単量体の内、ラクトン類としては、 β -ブチロラクトン、 β -プロピオラクトン、ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等が挙げられる。

【0011】重合成分の一つであるアルコール成分(即ち、共重合する脂肪族多価アルコール類)としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、その他のポリエチレングリコール類、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジ-、トリ-、テトラプロピレングリコール、カーボネート結合を有するジオール類などが挙げられ、エチレンオキシドやプロピレンオキシド及びこれらの重合体(含オリゴマー)も使用可能である。尚、これらを多成分に組み合わせてもよい。

【0012】重合時の酸成分(即ち、共重合する脂肪族多価カルボン酸類)としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、スベリン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-ジシクロヘキサジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジカ

ルボン酸、ジグリコール酸、及びこれらのエステル誘導体、酸無水物等が挙げられる。なお、これらを多成分に組み合わせてもよい。

【0013】又此に限定するものではないが、更に具体的には、好ましい組み合わせ例としては、基材の主単量体としてのグリコール酸、同環状二量体、同オリゴマー等を原料とし、これらに共重合する成分として乳酸系のL-乳酸、D-乳酸、ラクチドとしてL体、D体、DL体、メソ体、他にこれらから成る自由なオリゴマー等を共重合したもの、又その他の単量体として、3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、3-ヒドロキシヘキサン酸、4-ヒドロキシブタン酸、 ϵ -カプロラクトン等の単量体、環状二量体、オリゴマー等から選ばれる少なくとも1成分と共重合したもの等が挙げられる。又これらのエステルを原料の一つとして含めて重縮合しても良い。更に上記の成分から成る自由なオリゴマー等を共重合成分の一つとして利用しても良い。

【0014】更に共重合の形態は、ランダム状、ブロック状、テーパー状(共重合モノマーが分子内のいずれかの自由な位置に傾斜状に分布しているもの)、多官能モノマーからスター状に重合した多分岐構造を有するもの、又上記から選ばれる構造部分が自由な位置に配置された構造を有するもの等が含まれる。又その共重合比率は、対象成分の種類、分子構造によっても多少異なるが、上記ラップとしての性能を維持する為には、一般に、基材に共重合する少量成分の合計に対して、50モル%以下であり、好ましくは1.5~30モル%、より好ましくは2~25モル%、更に好ましくは2.5~20モル%程度である。これらの範囲は、フィルムに柔軟性としなやかさ、又は密着性、加工安定性等を付与する添加剤との適度ななじみを与えるために必要であり好ましい。上記共重合比率の上限は、共重合対象モノマー及び共重合の仕方(構造)にも影響されるが一般に、耐熱性不足、寸法安定性、引っ張り弾性率の低下、等で制限される。

【0015】又上記光学異性体から成る単量体を主体として得られる重合体としては、例えばL体を主体とする重合体とD体を主体とする重合体との混和体からなる共晶体が挙げられ、ステレオコンプレックス体等も含む。尚、これらの樹脂の重量平均分子量は、一般に10000~1500000、好ましくは20000~1000000、より好ましくは30000~700000、更に好ましくは40000~600000程度である。この理由は、下限以下では加工時の適性粘度保持、フィルム強度等で制限され、上限は押出し加工性(熱分解、系内圧上昇、偏肉矯正等)などからの制限である。

【0016】又これら樹脂の主結晶融点(ここではDS法に準じて $10^\circ\text{C}/\text{分}$ のスキャンスピードで測定)が $120 \sim 250^\circ\text{C}$ 以下のものを主成分としている。原料

樹脂の主結晶融点が120℃未満だと、ラップフィルムの内層に用いた場合の耐熱性、剛性が不足し、また、結晶融点が250℃を超えると、分解温度が近くなり、押出成形性や延伸性、熱処理でのヒートセット性等の加工性が悪くなり好ましくない。又、より好ましいこれらの範囲は、同じ理由で、下限が125℃、上限が230℃である、更に好ましくは下限が130℃、上限が210℃である。又これらの融点は、構造・結晶性、触媒・重合方法等により、ある程度自由に制御出来るが、いずれかの融点が上記の範囲に入っていれば良く、好ましくは主体となる融点での適応である。他に各種の構造及びブロック的部分の自由な構造に由来する融点が含まれても良いものとする。

【0017】更に原料樹脂としての該脂肪族ポリエステル主成分からなる結晶化度の範囲は、通常10%から80%程度であり、好ましくは15~70%であり、又加工したフィルムの結晶化度の範囲は、ある程度制御可能であり、通常10~70%程度であり、好ましくは20~60%である。これらの下限は、フィルムの耐熱性より制限され、上限は原料の成形加工性不足、柔軟性不足（それ自身でも柔軟性が不足する他に、可塑剤を均一に含み難くなり、その結果有効な密着性を付与せしめ難くなる）、又はフィルムの透明性等より制限される。但し、原料の特性で、加工条件（急冷等）、及び添加剤（結晶制御）等の影響によりフィルムに加工した後、上述より更に結晶化度が低くなるが、これを加熱使用（例えば調理する）時、結晶化速度が早くて即座に結晶し、結果として有効に耐熱性がでる（フィルムが局部的にでも、メルト、穿孔しない）場合は、使用前フィルム結晶化度の制限値下限はこの限りでない。この場合上記の脂肪族ポリエステルの内、生分解性機能を有するが、結晶化度が高い結果として（廃棄処理時、生ゴミと一緒にコンポスト化した場合）生分解し難いタイプの樹脂の廃棄物処理を容易にさせるのに好ましい場合がある。

【0018】更に本発明において、加工時の耐熱安定性、押出し安定性、耐加水分解性、他の混合成分とのエステル交換反応、分子量低下反応防止、分子内外での架橋反応によるゲル化等の悪影響を防ぐ為にも、該樹脂

（更に他原料も含めて）の不活性化処理（例えば、末端カルボン酸のエステル化、エーテル化、アルコール化、水素化、その他自由ないわゆるキャッピング処理）、これらを防ぐ添加剤の添加、分子内の部分に共重合で不活性化部分（例えば、炭化水素シクロ環、アルキル基として、2級炭素、3級炭素、4級炭素、等を有する部分を設ける等）を設ける等は自由に行うことができ、好ましい。又、樹脂が吸水し易い等の理由で加熱湿練時に加水分解し易い場合は、逆に多官能反応基を有する少量の添加剤を加えることができ、選択的に水分、触媒残差等を取り込む添加剤等も有効に使用される。

【0019】又樹脂（A）は、主体となるグリコール酸系重合体以外の成分として、他に以下の他種の樹脂を50重量%以下、好ましくは5~45重量%、より好ましくは7~35重量%の範囲内で、本発明の目的を逸脱しない範囲で混合し用いてもかまわない、これらには、他の公知の脂肪族ポリエステル、又その他の熱可塑性樹脂を少なくとも一種混合して用いてもかまわない。これら樹脂としては、前述グリコール酸以外の他の脂肪族ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、芳香族系単量体を含む通常のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレンービニルアルコール系共重合樹脂、 α -オレフィン（エチレン、他）ースチレン共重合樹脂（又は含同環水添樹脂）、 α -オレフィンー酸化炭素共重合樹脂（又は含同水添樹脂）、エチレンー脂環族炭化水素共重合樹脂（又は含同水添樹脂）、スチレンーブタジエンないしイソブレン共重合樹脂（又は含同水添樹脂）、ポリカプロラクトン類、石油樹脂類・テルペン系樹脂（これらの少なくとも1部を水添したもの等）、その他が挙げられる。

【0020】又混合使用するにより好ましい樹脂としては、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、3-ヒドロキシヘキサ酸、4-ヒドロキシブタン酸、等から選択される少なくとも1種の単量体を原料として、これらを少なくとも50モル%以上含む重合体、及び共重合体を使用しても良い。又、本発明のフィルムは、該樹脂（A）からなる層を、好ましくは内部層として全体層構成のうち少なくとも1層有するものであるが、後述の表層として必要な特性を満たせば表層に配しても良い。本発明において別の層を形成するポリグリコール酸系重合体以外の脂肪族ポリエステルを主体とする樹脂（B）は、本発明中では、主に表層の原料として使用され、これらの主単量体には、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシー2, 2-ジアルキル酢酸（炭素数1~5のアルキル基）、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシヘキサ酸等、その他公知のグリコール酸以外の単量体から選ばれる少なくとも1種の脂肪族ヒドロキシカルボン酸類が挙げられ、これらの直接重合又は環状（二量）体の開環重合、これらのエステル化物の重縮合、オリゴマー、及び又は好ましくは他の単量体成分との共重合体である。又光学異性体の存在するものはその単量体、環状2量体のD体、L体、又DL体、メソ体等との（共）重合体をも含む。（共）重合方法は、それぞれの単量体又は重合ユニットが、ランダム状、テーパー状、ブロック状、多官能点を中心にスター状に重合したもの、又はこれらの自由な混合構造をも含むが特に限定はしない。

【0021】これらの内好ましい重合体は、乳酸系樹脂、又は3-ヒドロキシ酪酸系脂肪族ポリエステル、2-ヒドロキシイソ酪酸系樹脂等を主体としたものが好ましい場合が多い。具体的には、共重合する場合の他種の

単量体は基材となる単量体と異なるものが選ばれ、これらの脂肪族ヒドロキシカルボン酸類としては、例えば、乳酸、グリコール酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、3-ヒドロキシヘキサン酸、4-ヒドロキシブタン酸、その他公知のもの等から選ばれる少なくとも一種の単量体が挙げられる。但しこれらに、オリゴマー、光学異性体・環状二量体(D体、L体、DL体、メソ体)が存在すればそれらも含まれる。又他にこれらのエステル類を原料として使用し縮重合し共重合しても良い。

【0022】次に、同様に上記に共重合する他の単量体には、ラクトン類としては、 β -ブチロラクトン、 β -プロピオラクトン、ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等の単量体、オリゴマー等が挙げられる。又その他に、単量体が酸とアルコールで重合するタイプの脂肪族ポリエステルには、アルコール成分つまり(共)重合する脂肪族多価アルコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、その他のポリエチレングリコール類、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジ-、トリ-、テトラプロピレングリコール、カーボネート結合を有するジオール類などから選ばれる少なくとも一種が挙げられ、又場合によっては、エチレンオキシドやプロピレンオキシド等の付加物も使用可能である。

【0023】又同様に重合時の酸成分、つまり(共)重合する脂肪族多価カルボン酸類としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、スベリン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-ジシクロヘキサジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、ジグリコール酸、から選ばれる少なくとも一種が挙げられ、又場合によってはこれらのエステル誘導体、酸無水物等を使用することが可能である。なお、これらを多成分に、組み合わせてもよい。又はこれらからなるオリゴマーを利用してもよい。又バイオ技術により生物由来の各種脂肪族ポリエステル系(共)重合樹脂を利用してもよい。

【0024】これらの樹脂(B)について、共重合する場合の他種のコモノマー量は成分の全合計に対して50モル%以下であり、好ましくは1~40モル%、より好ましくは2~30モル%、更に好ましくは2.5~25

モル%程度である。この範囲はフィルムに柔軟性としなやかさを与える為、又密着性を与える添加剤との適度ななじみ保持性、ブリードアウト性、又安定な押し出し・延伸加工性等を付与するために都合が良い範囲である。特に、結晶融点の高い樹脂、結晶化度の高い樹脂の場合には、添加剤を良好に混和させ、しなやかさ、密着性、等を発揮させる為、又押し出し加工性を良くし、押し出し中の熱分解を少なくする等のために共重合比率を多めにした方が有効である。好ましい範囲の上限は耐熱性に問題が発生する、可塑化した場合に過剰の添加剤を吸収しブリードし難くなる、表面がベトツク様になる等で制限される。

【0025】具体的には、例えば、加工性、密着性、透明性、しなやかさに起因するフィット性等を満足させる為共重合比率をアップし、又添加剤の効果を有効に発揮させるために多めに添加剤を添加させると、結果として、フィルムの耐熱性が大幅に(例えば、20~60℃も)低下してしまうこととなり好ましくない。又用いられる樹脂の中で、乳酸系樹脂のごとく構造上異性体の存在する単量体の場合、上述のD体からなる単量体を主体(80モル%以上)とする重合体と、L体から成る単量体を主体(80モル%以上)とする重合体とをそれぞれ混合比「7/3~3/7」の範囲内で混合すると、共晶(ステレオコンプレックス)形成能を有し、どちらの重合体よりも、より高温の結晶融点を発現する特殊な混合体となり、このものも好ましい。

【0026】尚これらの樹脂の重量平均分子量は、一般に10000~150000、好ましくは20000~100000、より好ましくは30000~70000、更に好ましくは40000~60000程度である。この理由は、下限以下では加工時の適性粘度保持、フィルム強度等で制限があり、上限は押し出し加工性(熱分解、系内圧上昇、偏肉矯正等)からの制限である。これら使用する樹脂の主結晶融点(ここではDSC法に準じて10℃/分のスキャンスピードで測定)が110~220℃以下のものを主成分としている。原料としての結晶融点が110℃未満だと、ラップフィルムの主に表層としての耐熱性、剛性が不足し、又収縮性が過剰となり好ましく無くなる場合が多く、又結晶融点が220℃を超えると、分解温度が近くなり、押出成形性や延伸性等の加工性が悪くなるため好ましくない。

【0027】又、より好ましいこれらの範囲は、同じ理由で、下限が115℃、上限が215℃であり、更に好ましくは下限が120℃、上限が210℃であり、又結晶融点は複数のピーク値を有していても良く上述範囲内の成分が含まれていればよい。これら樹脂の結晶融点に由来する耐熱性は、内層に利用した場合は主として内層の耐熱性向上に寄与し、それが結局フィルム全体の耐熱性向上にも寄与するが、それを表層に配置すれば表層に適度な耐熱性(少なくとも100℃程度の)があつて表

層の融着防止等の適度な耐熱性を発揮するのに都合が良い。又、内層より表層の方が耐熱性があってもよいが、好ましくは内層の方が表層より耐熱性（又はその結晶化点、及び又はその結晶化度）が高い方が、密着性付与、光学特性等の観点で好ましい。

【0028】更に主原料としての該脂肪族ポリエステル樹脂の主結晶成分の飽和結晶化度の範囲は、好ましくは通常10～80%程度であり、更に好ましくは10～70%である。又フィルムの結晶化度の範囲は、通常10～70%程度であり、好ましくは15～65%である。これらの下限は、フィルムの耐熱性より制限され、上限は、添加剤の保持含有性、ブリードアウト性不足、フィルムの透明性不足、原料の成形加工性不足、柔軟性不足等で制限される。但し、原料の特性で、加工条件（急冷等）、及び添加剤（結晶制御）等の影響によりフィルムに加工した後（上述より更に）に、結晶化度が低下するが、これを加熱使用（例えば調理する）時、結晶化速度が早い樹脂、及び樹脂処方で結晶化速度を向上させ結晶化させ、結果としてフィルムに有効な耐熱性が得る（フィルムが所定の温度で、局部的にでも、メルト又は穿孔しない）場合がある。この場合は、使用前のフィルム結晶化度の下限制限値は、この限りでなく、熱処理を想定したポテンシャル値、又は使用後の結晶化した該当部分で表す。

【0029】又上記の脂肪族ポリエステルの内、生分解性機能を有するが、結晶化度が高い結果として（廃棄処理時、生ゴミと一緒にコンポスト化した場合）生分解し難いタイプの樹脂から成るフィルムの生分解性効果を利用した廃棄物処理を容易にさせるのに生分解しやすい添加剤、樹脂等を混合し、ある程度の低結晶化度のフィルムに仕上げておくのが好ましい。更に本発明において、加工時の耐熱安定性、押出し安定性、耐加水分解性、他の混合成分とのエステル交換反応・分子量低下反応防止、分子内外での架橋反応によるゲル化等の悪影響を防ぐ為にも、該樹脂（更に他原料も含めて）の不活性化処理（例えば、末端カルボン酸のエステル化、エーテル化、アルコール化、水素化、その他自由ないわゆるキャッピング処理）、これらを防ぐ添加剤の添加、分子内の部分に共重合で不活性化部分（例えば、炭化水素シクロ環、アルキル基として、2級炭素、3級炭素、4級炭素、等を有する部分を設ける等）を設ける等は自由に行うことができ、好ましい。又樹脂が吸水し易い等の理由で、加熱混練時に加水分解し易い場合は、逆に多官能反応基を有する少量の添加剤等を加えること、選択的に水分、触媒残差等を取り込む添加剤等を加えることは有効である。

【0030】又更にこれらの樹脂を、更に追加して内層に追加する（以後、中間層と言う）場合であつても、フィルム全体の耐熱性を補助するために好ましくは上述の表層の場合と同じく適度な結晶性を有するものの方が良

く、その上限は、前述と同様に、添加剤のブリード効果、光学的性、柔軟性等に障害、限界が出てくる為である。又該樹脂（B）は、他に混合する樹脂として50重量%以下、好ましくは5～40重量%、より好ましくは7～35重量%の範囲内で、異なる他の公知の脂肪族ポリエステル樹脂（前述の重合する場合の自由な重合体、共重合体を含む）、又その他の熱可塑性樹脂から選ばれるものを少なくとも一種混合して用いてもかまわない。例えばこれらには、上述の樹脂（B）以外の他種脂肪族ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、芳香族系単量体を含む通常のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレンービニルアルコール系共重合樹脂、アイオノマー樹脂、 α -オレフィン（エチレン、他）ーステレン共重合樹脂（又は含同環水添樹脂）、 α -オレフィンー酸化炭素共重合樹脂（又は含同水添樹脂）、エチレンー脂環族炭化水素共重合樹脂（又は含同水添樹脂）、ステレンーブタジエンないしイソブレン共重合樹脂（又は含同水添樹脂）、ポリカプロラクトン系樹脂類、石油樹脂・テルペン系樹脂（含水添樹脂）、その他が挙げられる。

【0031】具体的には、混合使用する場合により好ましい樹脂には基材樹脂と異なる種類の物から選ばれる、乳酸、グリコール酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、3-ヒドロキシヘキサン酸、4-ヒドロキシブタン酸等から選択される少なくとも1種の単量体単位（又は、これらのエステルから重合した単位）を原料として少なくとも50モル%以上含む重合体及び共重合体、又はこれらの内、ポリD-乳酸系重合体とポリL-乳酸系重合体との共晶性混合重合体等を選んでも良い（但し、通常では、光学異性体も結晶構造に影響を与えるので共重合する場合は別の単量体として換算する）。

【0032】更に本発明で使用される液状添加剤（C）は、該表層（又は内部の各層にも加え、その効果を奏させても良い）に適量添加されるものとするが、好ましくは表層用樹脂に多めに添加し、ラップフィルムの密着性付与を第一とする目的に使用する。他の効果として、静電気発生の抑制、巻きロールのブロッキング防止、引張弾性率の調整で取り扱い時のしなやかさを与えるために有用であり、これらの内でも主として密着性（同仕事量）等を与えるためにも必要である。密着性が高いと言っても、接着剤の如き密（接）着性では、加工性、包装性、保存性等を著しく悪くするので好ましくなく、その主体とする成分の50℃での粘度（後述のB型粘度計で測定した値）が少なくとも5センチポイズ以上、100℃で1000センチポイズ以下、好ましくは100℃で500センチポイズ以下であり、かつその主体とする成分の沸点が170℃以上の液体が好適に使用される。液体とは、少なくとも100℃、好ましくは50℃での状態を言う。但し50℃でペースト状の物も含む。又混合多成分のうち、1成分が50℃で固体状オリゴマーで、

他成分に上記加温時に溶解するの物も含む。

【0033】又その添加量は、該樹脂100重量部に対して3~25重量部の範囲であり、これらの好ましい範囲は3.5~20重量部であり、より好ましくは4~15重量部である。それらの理由は、後述の通りである。これら添加剤(C)の種類は、なかでも、脂肪族アルコール、又は脂環族アルコール、又はこれらの多価アルコール、及びこれらの縮重合物から選ばれる少なくとも一種アルコール、及び上述のアルコール成分と脂肪族又は場合により芳香族(多価)カルボン酸とのエステル、脂肪族ヒドロキシカルボン酸とアルコール及び/又は脂肪族脂肪酸とのエステル、及びこれらエステルの変性物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及び/又はそのエステル、該樹脂(A、B)のオリゴマー、環状二量体、単量体、その他にミネラルオイル、流動パラフィン、飽和炭化水素化合物より成る低重合物から成る群から選択される少なくとも1種可塑剤がより好適に使用可能である。但し、樹脂を含めて加水分解・エステル交換反応等を促進するものは除く。

【0034】例示に限定されるものではないが、これらには例えば、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン等のポリグリセリン類、及びこれらをアルコール成分の原料とし酸成分として脂肪酸、例えば、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸等とのモノ、ジ、トリエステルなどのポリエステル等より選ばれる少なくとも一種のエステル、又はソルビタンと上記脂肪酸との自由なエステル、又はエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、及びこれらの縮重合物と上記脂肪酸との自由なエステル、又は脂肪族ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸等と炭素数10以下の低級アルコールとの自由なエステル、又は多価カルボン酸として、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等と脂肪族アルコールとの自由なエステル、又はこれらエステルの変性物としてのエポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油その他が挙げられる。これらのうち、好ましくは、飽和度(エステル化率)の高い脂肪酸エステルを少なくとも1種が、少なくとも30体積%含まれれば良い。

【0035】好ましくは、これらから選ばれる少なくとも2種類の粘度差(以後50℃での測定、差が少なくとも3センチポイズ)のあるものを選定し混合使用すると良く、より好ましくは、上記に加え、「高粘度の物/低粘度の物」の重量混合比を「0.5/10~9/1」の範囲で混合使用するのが良く、更に好ましくは、上記粘度差が少なくとも10の物、又は「高粘度の物/低粘度の物」の重量混合比が「1/9~5/5」の範囲で混合使用するのが良い。3種以上混合する場合は、該全添加量の内、少なくとも5重量%以上添加する物の内いずれかの2成分が上記条件を満たしていれば良い。その理由

は、フィルム表面にブリードアウトする速度及び量が均一化され、経時的にも平均化され、相乗的に都合良く作用するからと思われる。

【0036】又基材樹脂の性質に合わせ、公知のソリュビリティパラメーター(SP値:ポリマーハンドブック第3版VII第517頁~:WILEY INTER SCIENCE刊、又はPolymer Engineering and Science, February, 1974, vol. 14, No 2, 第151~154頁の等に記述)が樹脂と添加剤とあまり離れていないもの(例えば、両者の差が2.5以内、好ましくは2.0以内、より好ましくは1.5以内)が好ましい。但し混合組成の場合は、それぞれに比例配分した合成値で表す。これらが添加剤の主体(50体積%以上、好ましくは60体積%以上)であればよい。その理由は該値の差が大きい物を少量混合して使用すると、例えば、表面に素早くブリードアウトして初期効果を発揮し、又は層状、ミセル状にうまく複合成分が相乗効果を発揮し易い用に表面に存在し好ましい場合がある(過剰な接着性の強い密着性を防ぐ為にも効果がある場合もある)。

【0037】更に、加工時の樹脂との反応(エステル交換反応、樹脂及び添加剤の加水分解等)を防ぐ為にも、樹脂(含オリゴマー)に対する反応性が高い場合、添加剤は使用する樹脂に対して不活性化の方が良い。例えば、反応可能な活性残基を少なくするために、可塑性性を失わない範囲内で反応結合力の強い(上記反応のし難い)基を予め付加し、キャッピング又は分子内に入れて、エステル分解、同交換反応を防ぐか、又は上記好ましくない反応を阻止する追加の他の添加剤を添加する等がよい。例えば水分を樹脂より、更により吸水しやすい(親和性の高い)添加剤を加えたり、触媒残渣の影響が多い場合はそれによる悪影響を防ぐ添加剤等が有効に使用される。又他に酸化防止剤、着色防止剤、結晶核剤、消臭剤、着色剤、抗菌剤、等の添加剤も有効に使用される。

【0038】該樹脂組成物(D)は、前述の該脂肪族ポリエステル樹脂(B)100重量部当たり該液状添加剤(C)を上記の如く3~25重量部含む組成物である。該添加剤(C)の含有量が、上記下限より少ないと該樹脂(B)の、ラップフィルムの引張弾性率の調整、使いがたに関する諸特性(滑り性、ロール巻きよりの引き出し性、静電気発生制御、密着面積自己増大性、刃切れ性、等)、密着仕事量(密着力)等を付与できないので好ましくなく、又延伸安定性も良くない場合が多い。又該添加剤(C)が、上記上限よりも多いと、該樹脂(B)が可塑化され過ぎて耐熱性が不足するばかりか、フィルム表面へのオーバーブリードが発生し、使い勝手に関する諸特性を好適な範囲にコントロールできないので好ましくなく、更には、フィルムの引っ張り弾性率

(フィルム腰、取り扱い性に影響)の低下、箱刃物部で

のカット後の伸(展)張性が悪くなり、包装性を阻害する重複部が増加したり、これらに伴う皺部が剥離し難くなり伸ばし難く、張った状態で包装し難くなり、又加熱によりフィルムが収縮し過ぎる様になり、容器からフィルム滑りはずれ、抜けやすく成り、加熱むらが生じ、庫内が汚れてしまう結果となる場合があり、過剰の該添加剤(C)が時間の経過とともにラップフィルムの表面、ロール巻きの端部にブリードアウトし、箱を汚したり、ラップフィルムがべたついたり、食品に移行したり、密着仕事量が好ましい範囲から外れたりするので好ましくない。

【0039】本発明の多層フィルムは、全体として、該樹脂組成物(D)から成る層を少なくとも1層を表層に、全層に対する合計厚み比率で5~95%、好ましくは10~90%、より好ましくは30~80%の厚み比で有し、且つポリグリコール酸系樹脂体を主成分とする樹脂(A)からなる層を少なくとも1層を内層に、同様に合計厚み比率で95~5%、好ましくは90~10%、より好ましくは70~20%有するものである。又これらの同種層が隣接する複数層の場合は、隣接層同士で、同種又は異種の添加剤を、又は異なった添加量の添加剤を利用する事等により表面への添加剤のブリード量、同種類、ブリード時間等をコントロールすることができ、後述の様に微妙な表面特性が、相乗効果で発揮出来、制御できる点で好ましい。

【0040】又多層フィルム全体として、前述の樹脂以外の樹脂を追加して利用する場合でも、加工時の耐熱安定性、押出し安定性、加水分解防止、エステル交換反応防止、分子内外での架橋反応によるゲル化防止等の悪影響を防ぐ為にも、分子末端の処理（特に末端カルボン酸基のエステル化、エーテル化、アルコール化、その他のキャッピング処理）による不活性化を計る方がよく、又これらに対する安定剤の添加は自由に行われる。更に樹脂が吸水しやすく、加熱湿練時（押出し加工時）に加水分解し、分子量が大幅に低下し、加工性が悪くなり過ぎる場合の対策として、可塑剤の選定の他に樹脂として（加水）分解、諸々の反応が起こり難い構造（炭化水素系シクロ環、比較的長い炭素結合、3級炭素、4級炭素等の位置障害の大きなもの）を有する単量体、反応点又は同ブロック等を、適時、所定量（少量程度）、分子の適当な位置に導入するのが良く、更に結晶モロホロジイも制御出来、好ましい。

【００４１】又本発明を構成する各層は、耐熱性、ラップとしての適度なバリアー性、強度、フィルム弾性率（フィルム腰）、密着性等を最適な範囲に保持し、取り扱い性（含包装性）、又フィルム加工性等を向上させ、薄肉化を可能ならしめコストを低下させ、且つ廃棄物量を少なくする等の機能を効果的に分担させ、相乗効果が発揮出来るものである。これらに対し単層状のフィルムでは、各特性をフルに活用することに無理があり性能、

コスト、安定性等に限界がある。本発明での多層フィルムを構成する各層は、これらの同種樹脂同士、又は異種樹脂を組み合わせなど目的に合わせ自由に選択されるが、その多層とした特徴を発揮する為に、好ましい樹脂、ないし組成物の組み合わせ例としては、例えば、各層に該添加剤（C）の含有量の異なった同じ樹脂、同種でも共重合比などが異なった樹脂、異種樹脂、等から選ばれるものを配するものである。

【0042】本発明での機能は、表層用樹脂に主に、着色性、透明性、取り扱い性、加工性、フレキシブル性（被包装物に対するフィット性）等を重視させ、耐熱性はある程度（少なくとも100℃で融着、溶解しない）をキープするに留め、比較的耐熱性の低い処方にする（ならざるを得ない）ものである、このときは、共重合比率の比較的高い基材樹脂、又は比較的共重合比の高い樹脂の混合使用、ないしは、添加剤（C）の添加量の多い樹脂組成物、他に他種の上記の目的に合う変性用混合樹脂の併用等が適する。この場合は、フィルム全体の耐熱性、バリアー性（臭い、水分、酸素等）、適度なフィルム引っ張り弾性率を保持するのが困難になるので、本発明では内層に使用する樹脂でこれら相矛盾する性質を補い、さらにグレードアップ出来るメリットがあり、本発明の構成により有効に機能する。又本発明では更に、経済的にも、環境廃棄物を出来るだけ少なくするためにも、好ましくは回収層（Rと略する）を少なくとも1層、全体層の合計厚み比で5～50%、好ましくは10～40%の範囲内の自由に加えても良い。又該回収層は、透明性、光沢等を阻害しない限り、場合により表層にも利用しても良い。

【0043】又本発明の多層フィルムで、好ましい層構成の具体的な形態は、ポリグリコール酸系重合体を主体とする樹脂層をA、ポリグリコール酸以外の脂肪族ポリエステル系樹脂(B)を主体とする樹脂に添加剤(C)を添加した樹脂組成物をDとし、これらの回収層をRと略して表現すると、D/A、D/R/A、D/A/R、D/A/D、D/R/A/R/D、D/A/R/A/D、D/A/D/A/D、D/R/A/D/A/R/D、・・・その他等であり、これらの内、好ましくは、D/A/D、D1/D2/A/D2/D1、D/R/A/R/D、D/A/R/A/D、等があげられる。それぞれの層は、D1/D2、R1/R2、又はA1/A2のごとき同類の異なる組成、樹脂等のものを2層以上続けて用いても良く、又これらに更に他種樹脂からなる層を自由に加えても良い。

【００４４】また、本発明の密着性ラップフィルムは、前述の層構成比に、該回収層を全体厚みに対する合計厚み比率で５～５０％、好ましくは１０～４０％の程度加えても良い。又、更にその他層として、全体厚み比率の５～４５％の範囲で、好ましくは同様に１０～４０％の範囲で、少なくとも１層の以下の他種樹脂層を加えても

良く、例えばこれらには、他の脂肪族ポリエステル樹脂、本発明に記述以外の他種の生分解性樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン-1系樹脂、ポリ4-メチルペンテン-1系樹脂をはじめとするポリオレフィン系樹脂(PO)、及び、ポリエチレンテレフタレート系(含変成)樹脂、ポリブチレンテレフタレート系(含変成)樹脂をはじめとする芳香族系成分を一部含むポリエステル系樹脂(PEST)、エチレン-ビニルアルコール系共重合体樹脂(EVOH)、 α -オレフィン-酸化炭素共重合樹脂(含同水添樹脂)、 α -オレフィン(エチレン)-スチレン共重合樹脂(含同環水添樹脂)、エチレン-環状炭化水素系化合物共重合樹脂(含同水添樹脂)、ポリアミド系樹脂、カプロラクトン系樹脂等から選択される少なくとも一種の樹脂からなる少なくとも一層が挙げられる。更に加工性、耐熱性等向上させる目的で、任意の層を電子線等の高エネルギー線等の公知な方法で照射処理し、架橋せしめても良い。

【0045】本発明での好ましい範囲を含むフィルム特性を以下に纏める。引張弾性率の範囲は15~180 kg/mm²の範囲内であり、下限は、フィルムの(刃切れ性の良い)カット性、フィルムの腰硬さ、フィルムの伸張性(引っ張り、カットした後、包装するまでの張り、防皺等の)、取り扱い性等から制限され、上限はフィルムの破断伸びを適当値に制御する効果にも関係して、包装時のフィット性、(刃切れの良い)カット性を保つ為に制限される。同じ理由で、好ましい範囲は20~170 kg/mm²、より好ましくは25~150 kg/mm²である。

【0046】本発明でのフィルムのガスバリアー性は、酸素バリアー性で代表して(単位: cc/day·atm·m² (23℃-65%RH))、1500 cc以下、好ましくは5~1000 cc、より好ましくは10~700 cc、更に好ましくは15~500 cc、最も好ましくは20~200 cc程度である(単位の一部は省略して表す事とする)。酸素バリアー性は、上記の範囲内では、家庭で用いる食品類での臭いバリアー性にほぼ比例することが知られている(焼き魚類、酢類、他特殊な臭いが移行したら困る様な食品等で試験し、相関をとった)ので、此处ではこの値を代用する。上記範囲の上限は臭いバリアー性が悪くなる。又、更には、数

(2)日以上保存する場合にかぎり、内容物の変質、乾燥を防ぐ為には、水蒸気透過率(単位: g/day·m² (測定条件38℃-90%RH))が低いこと、例えば、100 g(1部の単位は略する)以下が好ましく、更には50 g以下がより好ましい。

【0047】本発明での好ましい収縮率の範囲は0~45%、より好ましくは2~40%、更に好ましくは3~35%であり、その下限は、加熱時のフィット性(緩く包装しても、多少収縮し容器内容物にぴったりフィット

する、又は容器、盛り上がった内容物、容器外壁に仮着したフィルムの皺を消失し密着面積の拡大、又はフィルム-フィルム面の皺で剥離しやすい所を少なくし、密着させる)等に有効で、加熱時高温になり、水蒸気が出て剥離し、密着不足に成るのを、防ぐ為に有効であり、上限を超えると、フィルム外れ、破れ、容器(プラスチックの時)、内容物の変形等に問題を有する。

【0048】本発明での好ましい収縮応力値の範囲は0~500 (g/mm²)、より好ましくは0~350 (g/mm²)、更に好ましくは10~300 (g/mm²)であり、下限は、加熱時の収縮率と共に、容器、被包装物へのフィット性(前述、加熱収縮率の時と同じ)、延伸による強度発揮、カット性等に問題を生じる様になり、上限は、加熱時の容器からのフィルム外れ、破れ、容器、内容物の変形等により制限される。本フィルムでの密着性の範囲は、5~50 g·cm/25 cm²の範囲内であり、その理由は、その下限未満では、包装時及び保存(含冷蔵)、加熱時の容器又はフィルム面同士の密着不足によるフィルム剥がれであえい上限は、箱及びロールからの引き出し性不良となり、又包装時にフィルム同士が密着し過ぎ、カット後のフィルム展張性(重なった部分が剥がれ難く又重なりが自然に増加してしまう等)、包装性が悪くなる点にある。この好ましい範囲は7~40 g·cm/25 cm²、より好ましくは8~35 g·cm/25 cm²である。

【0049】本フィルムでの耐熱性の範囲は120℃以上、好ましくは130℃以上、より好ましくは140℃以上であり、その下限の理由は、電子レンジ等で加熱中の包装破れ等によるフィルム収縮で内容物の飛散、乾燥しすぎ、水分不足で局部加熱になる等であり、その上限は特に限定しないが、他の特性と連動(例えば、加工性の悪化、引っ張り弾性率の高過ぎ等)しているため、220℃程度であり、好ましくは200℃程度である。又、上記の範囲の理由は、電子レンジ等での加熱初期は約100℃の水蒸気でフィルムが破損しなければ当面良いが、内容物と接触している部分が、(加熱終了期、特に水蒸気が少なくなった場合)内容物に油成分と塩類の混合物が存在すると、特に高温になる場合があり、また耐熱性が悪いと穴が開き拡がったり、フィルム成分が溶け衛生上好ましくないばかりか、容器無しで包装し加熱した場合、フィルムが溶着してしまい、更に包装物を取り出し中に、真空状態に密着し、変形し内容物をバラバラにしないと、そのまま取り出し不可に成ったりする場合がある。

【0050】本発明で使用する樹脂の結晶化度の範囲は前述のとおり、又フィルムの結晶化度は、その組成物の条件、原反製造条件、延伸条件、熱処理条件等により自由に制御出来、原料自身で測定された値より広範囲に変化させることが出来る。その上限は、適性に配向結晶化させれば、原料(ペレット)より高度にする事も可能で

あり、場合により、非晶状にすることも可能であり、本発明ではこれらを目的に合わせ各成分でそれぞれの特性に合わせ自由に制御出来る。

【0051】尚、本発明の中で示される諸特性の測定法等に付いては以下の通りである。

(1) ここでいう引張弾性率は、ASTM-D-882に準拠して測定され、該フィルムの押出し時の流れ方向に対して、縦、横方向における2%伸張時の応力値を100%に換算し、更に厚み換算した値の平均値で表し、サンプル数それぞれn=5での平均値の弾性率(kg/mm² 単位)で表す(以下各項目にて、単位の表示は一部略す)。

(2) 加熱収縮率は、100mm角(場合により、50mm角)のフィルム試料を、接着しないようにタルク等の粉をまぶし、100℃の温度に設定したエヤーオープン式恒温槽に水平に入れ自由に収縮する状態で10分間処理した後、フィルムの収縮量を求め、元の寸法で割った値の百分比で表し、同様に縦、横方向の平均値(%単位)で表す。サンプル数それぞれn=5での平均値。

【0052】(3) 加熱収縮応力値は、フィルムを幅10mmの短冊状にサンプリングし、それをストレーンゲージ付きのチャックにチャック間隔50mmに、長さをちょうどにセットし、それを100℃の温度に加熱したシリコンオイル中に浸漬し、発生した応力を検出することにより得た、浸漬後20秒以内における最大値で、同様に縦、横の同値の平均値を厚み換算した値(g/mm² 単位)で表す。サンプル数それぞれn=5での平均値。

(4) 密着性(同仕事量)は、23℃、関係湿度65%の恒温室で、円面積が25平方センチメートルの、二つの円柱の各一端側に、しわの入らないように該フィルムを緊張させて固定し、その該フィルム面の相互が重なり合うように2本の円柱をあわせ、荷重500gで1分間圧着した後、引張試験機で該フィルム面を互いに垂直な方向に100mm/分のスピードで、引き剥がしたときの仕事量(g・cm/25cm²、以後単位の一部は略す)で表す。サンプル数それぞれn=5での平均値。

【0053】(5) 耐熱性は、100mm角のフレームに緊張状態で張ったフィルムの中央部に温度調節可能な、半径40mmの梨地状の温度制御可能な熱版に空気を抱いて膨らまない様にして、軽く1分間接触させ、フィルム面上に少なくとも合計面積で10平方ミリメートルの穿孔が発生する温度を5℃ピッチで測定して行き、その一歩手前の温度で表す(サンプル繰返し数、n=5の平均)。

(6) バリヤー性は、酸素バリヤー性で代用して表し、ASTM-D-3985の方法に準じて測定した。単位は、cc/m²・24hr・atm(環境条件:23℃-65%RHで測定)である。

【0054】(7) 結晶化度は、原料樹脂では、結晶化

に最適温度で充分アニール処理し、平衡状態としたものを広角X線回折法により求めた結晶化度を固定した標準試料の融解エネルギーとの相関を求めて置き、簡易的には、DSC法(JIS-K-7122に準拠)にて検量線を求めておき、目的サンプルを測定する。又、同様に、密度勾配管で代用しても良い。又、各方法で多少とも値が異なる場合は、最も大きな値のものを代表として表示する。但し、製品のフィルムを測定する場合は、フィルムをそのまま、又ははっきりしない場合は、単層相当で実験換算し、又はそこに含まれる該樹脂(A又はB)成分の結晶融点が120、又は110℃以上の結晶成分を、それぞれ原料成分由来の結晶成分で測定換算(他樹脂混合、多層状とも)し、その合計で表す。但し、好ましくは、該樹脂(A又はB)よりなる耐熱層のみで表現する。又フィルムの結晶化度は、その組成物条件、原反の製造条件、延伸条件、熱処理条件等により自由に制御され、原料自身で測定された値より広範囲に変化させることが出来き、その上限は、適性に配向結晶化させれば原料より高くすることも可能なことは、当業者間で公知である。

(8) 粘度は、B型粘度系で、例えば、東機産業(株)製で、低粘度領域(1000センチポイズ以下)は、B-L型のNo2ローターを用い30rpmの回転数で測定し、高粘度領域(1000センチポイズ以上)では、No4ローターを同様に使用し測定した値で表す。

【0055】本発明の多層密着性耐熱ラップフィルムに適する100℃での、好ましい収縮特性範囲は、加熱収縮率(X)と加熱収縮応力(Y)との関係は、以下に示す(以下説明時には、単位は単にそれぞれ(%、g)と略す)。X-Y座標軸系で、下記式(1)、式

(2)、式(3)の線に囲まれた図形の範囲内であり、この理由は、加熱収縮率(X)が45%を超えるか、加熱収縮応力(Y)が500gを超えると、(例えば電子レンジ庫内での)加熱時に皿にかぶせたラップフィルムが収縮して容器から外れたり、破れたり、容器又は被包装体(食品)が変形したりするので好ましくない。下記、式(1)~式(3)の関係式(上述単位は略す)

$$\text{式(1)} \quad Y \leq (1500 - 20X) / 3$$

$$\text{式(2)} \quad 0 \leq X \leq 45$$

$$\text{式(3)} \quad 0 \leq Y \leq 500$$

を満たすものである。

【0056】又より好ましいこれらの範囲は、以下の式(4)、式(5)、式(6)に囲まれる範囲である(単位は略す)。

$$\text{式(4)} \quad Y \leq (1400 - 20X) / 3$$

$$\text{式(5)} \quad 2 \leq X \leq 40$$

$$\text{式(6)} \quad 5 \leq Y \leq 400$$

ここでいう加熱収縮率の好ましい範囲は、2~40%の範囲内であり、このより好ましい範囲は3~35%の範囲であり、又加熱収縮応力の好ましい範囲は(詳細な単

位は略して表す)、5~400gの範囲内である。尚上記温度で表す理由は、主に電子レンジ等で、耐熱容器に、水分を含む被加熱物を入れ、調理又は単に加熱処理する場合、当初は約100℃の水蒸気に大部分が晒されて、膨らみ、加熱される為である。

【0057】本発明における好ましい種々の包装適性は上記の特性及びその範囲で主に表されるがその他の官能的な包装特性も実用上重要であり、前述及び後述の実施例で好ましい範囲としてそれぞれ記述する。本発明の密着性耐熱ラップフィルムの厚みは、家庭用ラップフィルムとしての扱いやすさや、原料コスト、環境対策からの面でも出来るだけ薄肉の5~15μmであることが好ましく、より好ましくはこの値は6~13μmであり、更に好ましくは7~11μmである。

【0058】次に、本発明を実施するにあたっての好ましい製造方法の一例について述べるがこれに限定されない。該各樹脂よりなる各層は、それぞれ押出機で混練し、熱可塑化され、所定のダイスにより、押出され、好ましくは延伸し、フィルム化され、適度にヒートセットされ、寸法安定性、最終的に結晶化度を制御して耐熱性を付与せしめ、本発明の密着性耐熱ラップフィルムとなる。更に該フィルム化の概略の方法には、T-ダイから押出し、キャストロールで急冷後、ロール延伸機やテンターで延伸する方法や、環状ダイから単層状、又は必要に応じて多層状に押出し、水冷リング等により所定の温度に急冷後、次の行程で所定の温度に加熱し、エアーを吹き込んでチューブラー延伸し、次にヒートセットする方法等があるが、製造プロセスが安価で生産性も良く、得られるフィルムの幅方向の厚み、偏肉分散等が制御しやすく、製品化収率が良い、等の理由で後者の方法が好ましい。これらの製法は、ポリグリコール酸を主体とする樹脂(A)、樹脂組成物(D)、及び又は適時自由な追加層を加え、これらを、別々に押出機で可塑化し、多層ダイにより押出し後、好ましくは少なくとも1軸に、より好ましくは2軸に延伸し、フィルム化し、適度にヒートセットし、寸法安定性を付与し、必要により最終的に原料由来の結晶特性からくる範囲前後で、自由に結晶化度を制御し、更に耐熱性を付与せしめ、本発明の密着性多層耐熱ラップフィルムを得る。

【0059】より詳細なフィルム製法には、例えば、フラット法では、多層T-ダイから押出し、キャストロールで高ドロー比で引出し急冷後、熱処理して耐熱性を付与したものや、好ましくは急冷後、ロール延伸機やテンターで延伸する方法や、サーキュラー法で多層環状ダイから多層状に押出し、高倍率にインフレーションさせ急冷させた後熱処理したり、更に好ましくは、同様に各層を押出し、必要に応じてバブル内にブロッキング防止の為に剥離剤を封入して置き、周囲より水冷リング等により、急冷用媒体で、所定の温度に急冷後、次の行程で、所定の温度に加熱し、エアーを吹き込んでチューブラー

延伸後、急冷し、次にヒートセットする方法等が挙げられるが、製造プロセスが安価で生産性も良く、得られるフィルムの幅方向の厚み、偏肉分散等を制御しやすく、製品化収率が良い、等の理由で、後者の方法が好ましい。

【0060】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例などによって更に詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。ここに使用する、グリコール酸系重合体を主体とする樹脂(A)は、以下のものである。

A-1: グリコライド(グリコール酸の環状2量体)85モル%に、L-乳酸からなるラクチド(環状2量体)を15モル%共重合した樹脂(結晶融点が185℃、結晶化度30%)で、分子末端のカルボン酸部分にメチルエステル化末端処理をした樹脂。

A-2: グリコール酸90モル%に、L-乳酸を10モル%共重合した樹脂(結晶融点176℃、結晶化度33%)。

A-3: グリコライド(グリコール酸の環状2量体)90モル%に、2-ヒドロキシイソ酪酸の環状二量体を10モル%共重合した樹脂(結晶融点188℃、結晶化度35%)。

A-4: グリコール酸90モル%に、L-乳酸5モル%、2-ヒドロキシイソ酪酸5モル%を共重合した樹脂(結晶融点180℃、結晶化度35%)。

A-5: グリコール酸93モル%に、ε-カプロラク톤を7モル%共重合した樹脂(結晶融点190℃、結晶化度30%)。

A-6: グリコライド90モル%に、DL-ラクチドを10モル%を共重合した樹脂(結晶融点180℃、結晶化度32%)。

A-7: グリコール酸93モル%に3-ヒドロキシ吉草酸を7モル%共重合した共重合体(結晶融点が182℃、結晶化度32%)。

A-8: グリコール酸95モル%に2-ヒドロキシイソ酪酸を5モル%共重合したブロック(G)と、2-ヒドロキシイソ酪酸が90モル%にL-乳酸を10モル%共重合した部分からなるブロック(H)を有する両ブロックを官能基を有した化合物で結合した「G-H-G」の構造からなる共重合で、G部分が全体の75重量%、H部分が全体の25重量%からなる共重合体(結晶融点が190℃、結晶化度が34%)。

【0061】ここに使用する(該グリコール酸系重合体以外の)脂肪族ポリエステル系樹脂(B)は以下のものである、

B-1: L-乳酸からなるラクチド(環状2量体)を85モル%に、D-乳酸とL-乳酸からなるメソ体のラクチド(環状2量体)を15モル%共重合した樹脂(結晶融点155℃、結晶化度25%)で末端のカルボン酸をエステル化処理した樹脂。

B-2: L-乳酸 89 モル%に、D-乳酸 11 モル%共重合した樹脂 (結晶融点 136℃、結晶化度が 13%)。

B-3: L-乳酸 93 モル%に、2-ヒドロキシイソ酪酸 7 モル%を共重合した樹脂 (結晶融点 156℃、結晶化度が 43%)。

B-4: 3-ヒドロキシ酪酸 85 モル%に、3-ヒドロキシ吉草酸を 15 モル%共重合した樹脂 (結晶融点 131℃、結晶化度 15%)。

B-5: 2-ヒドロキシイソ酪酸 90 モル%に、L-乳酸 10 モル%を共重合した樹脂 (結晶融点 171℃、結晶化度 35%)。

B-6: L-乳酸に D-乳酸を 4 モル%共重合した樹脂と、D-乳酸に L-乳酸を 4 モル%共重合した樹脂とを 1/1 の比で混合配合した共晶性組成物 (主結晶融点 222℃、主結晶化度 35%、但し主とは共晶成分の換算分を言う)。

【0062】ここに使用する液状添加剤 (C) は、前述好ましい範囲 (粘度) 内のもので以後粘度の単位、センチポイズを略し、その測定温度 50℃/100℃の順に記す。

C-1: テトラグリセリンモノラウレート (1700/150)。

C-2: ジグリセリンモノラウレート (200/25)。

C-3: ポリオキシエチレンアルキルエーテル (18/2)。

C-4: エポキシ大豆油 (110/16)。

C-5: ミネラルオイル (13/3)。

C-6: ポリオキシエチレンソルビタンラウレート (210/34)。

C-7: グリセリンジアセチルモノラウレート (150/10)。

C-8: アセチルトリブチルシトレート (11/2)。

【0063】また、ここに使用する樹脂組成物 (D) は以下のものである。

D-1: 前述 B-2 のポリ L-乳酸系樹脂を 80 重量%に、ポリε-カプロラクトン (結晶融点 62℃、結晶化度 45%) を 20 重量%加えたもの 100 重量部に、前述 C-2 を 4 重量部と C-8 を 10 重量部、更に C-1 を 2 重量部混合した組成物。

D-2: 前述 B-1 を 80 重量%に、A-5 を 20 重量%加えたもの 100 重量部に C-6 を 3 重量部に C-8 を 15 重量部混合した組成物。

D-3: 前述 B-6 を 80 重量%に、B-4 を 20 重量%加えたもの 100 重量部に C-8 を 11 重量部、C-8 を 5 重量部混合した組成物。

D-4: 前述 B-1 が 85 重量%に、エチレン (一部プロピレン) - 酸化炭素共重合樹脂の水添共重合体 15 重量%を加えたもの 100 重量部に、C-7 を 10 重量

部、更に C-2 を 6 重量部混合した組成物。

D-5: 前述 B-1 が 80 重量%に、PEST-1 として、ポリブチレンテレフタレート系共重合樹脂 (アルコール成分として、1,4-ブタンジオール 80 モル%、トリエチレングリコール 19 モル%、ポリテトラメチレングリコール 1 モル%を共重合したもの: 結晶融点 220℃、結晶化度 40%) 20 重量%を加えたもの 100 重量部に、C-6 を 5 重量部、C-7 を 9 重量部、混合した組成物。

D-6: B-4 を 70 重量%に、特殊組成物として「エチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂でエチレンを 29 モル%共重合した Tg が 62℃、結晶融点が 187℃: 75 重量%に、ナイロン 6-6 共重合体: 10 重量%、エチレン-メタアクリル酸-メタアクリル酸エチルエステル共重合体アイオノマー樹脂 (エチレンが 80 モル%、メタアクリル酸が 10 モル%、エチルメタアクリレートが 10 モル%の共重合体、融点が 86℃で Mg での中和度が 40%のもの): 15 重量%を混合した組成物」を 30 重量%を加えたもの 100 重量部に、C-2 を 8 重量部、C-4 を 3 重量部、C-5 を 2 重量部、C-1 を 2 重量部、混合した組成物。

D-7: B-5 を 80 重量%に、B-6 を 10 重量%、A-1 を 10 重量%加えたもの 100 重量部に、C-7 を 14 重量部、C-2 を 2 重量部、混合した組成物。

【0064】本発明における好ましい種々の包装適性は上記の特性及びその範囲で主に表されるがその他の官能的包装特性も実用上重要であり、前述及び実施例で好ましい範囲としてそれぞれを記述する。又、製品その物、その包装性、その使用時特性、その他に関する本発明での好ましい参考チェックポイントは、数値化が困難な官能的な性能も含む以下の項目を出来るだけ満たすことである。

(1) 小巻ロールのエージング保存性 (30cm 幅で 50m 巻きの箱に入れた製品を 30℃、湿度 65% 下で 30 日保存時)

ロール端部から添加剤がしみだし、フィルムの適度な剥離性、フィルム表面のべとつき等に問題無きこと。

(2) ロールの箱からの引き出し性

フィルム端部が伸び、静電気の発生がなく、手・箱等にステックしなく、且つフィルムが展張し易く手で掴みやすいこと、引き出し抵抗性が適度で有ること。

(3) カット性

フィルムが展張したままで皺がよることなく、適度な抵抗で、心地良く (軽い音もたて)、伸びて永久変形することなく、正確にカット出来ること。

(4) フィルム展張性

切断後のフィルムが皺よったり、重なったりすることなく、被包装物にうまくラッピング出来ること。

(5) 密着性

容器 (磁器、合成樹脂製とも) の種類にこだわること無

く、又は容器無しでも、フィルム-容器間、フィルム-被包装物間、フィルム間同士でも重なった部分が膨れあがることなく、密着する事、又それが低温保存中、加熱中でも外れてこないこと。

(6) 耐熱性

加熱中に、裂けたり、溶融して穴があいたり、フィルムが内圧に負けて伸び異常に膨れあがらないこと。

(7) 保存中及び加熱中に、味・衛生性、食品に臭い、添加剤が移ったり、フィルムの破片が混入したりしないこと。

(8) 加熱後、フィルムを簡単に除去出来やすいこと、フィルム同士が溶着して剥離出来なく成ったり、場合により内容物に、又は容器（特に合成樹脂製）に溶着し汚さないこと。

(9) 保存時にさいして、有る程度の臭いバリアー性、且つ内容物が、乾燥し食べ心地を悪くしないため、有る程度の水蒸気バリアー性があること。

(10) 使用後の廃棄処理に問題が少ないこと等に、良い範囲で有ること。

【0065】

【実施例1、2、比較例1、2、3】表1に記載の如く、内層（第2層）に、ポリグリコール酸系重合体からなる樹脂（A）として、実施例1、比較例1は上述の樹脂A-1を選定し、実施例2、比較例2は上述の樹脂A-3を選定し、且つ実施例2では同樹脂に添加剤C-8を2重量部添加し、比較例2は同様に添加剤C-8を30重量部添加して用いた。又表層（第1、第3層）に用いる脂肪族ポリエステル系樹脂（B）として、実施例1、比較例1は上述の、B-1を70重量%にB-3を30重量%混合し、実施例2、比較例2は同、B-2を65%にB-6を35%混合した物を選定し、次にそれぞれ各樹脂100重量部に対して添加剤（C）として前述のC-1/C-7を1/2の混合比の割合で、表1に記述の量を添加した。

【0066】これらを、スクリー径が各々3.5mm径

表1

| | 比較例 1 | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 2 |
|-------------------|------------------|-------|------------|-------|
| 表層の樹脂 | B-1 (+B-3) | | B-2 (+B-6) | |
| 内層の樹脂 | A-1 | | A-3 | |
| 表層の添加剤 (添加剤量比) | C-1/C-7 (1/2) | | | |
| (B) 添加量 (重量部) | 1. 6 | 16. 0 | 20. 0 | 28 |
| 引張弾性率 | 260 | 90 | 65 | 14 |
| 加熱収縮率 | 2 | 6 | 12 | 48 |
| 加熱収縮応力 | 525 | 180 | 140 | 160 |
| 耐熱性 | 180 | 175 | 170 | 115 |
| 密着仕事量 | 0 | 22 | 26 | 11 |

注（単位は略す）

【0069】次にこれらのフィルムを、30cm幅の紙管に約50m巻いた小巻ロールに仕上げ、市販の家庭用ラップ（旭化成工業株式会社の塩化ビニリデン系樹脂製用）の箱に入れ、30℃で1週間エージングし、その

の2軸混練押出機で、且つそのスクリーウの長さ方向途中の特殊混練部に相当するシリンダー部に注入口を有する2台の押出機を使用し、添加剤の所定量（重量部）を注入口から注入し、それぞれ充分混練りしてダイスから押出した。押出しは、ダイス径が100mmφ、そのスリットが1.0mmの2種3層構造の多層（3層）環状ダイより押し出し、各層の厚み比を第1層/第2層/第3層の順に35/30/35（各%）になるように設定し、チューブの内側に流動パラフィン注入しておき、外側を冷媒（水）により急冷固化し、偏肉分散用のデフレクターを装備した回転式ニップロールで引き取り、押し出し幅（周）方向の位置を、逐次流れ方向に分散（ツイスト）し、折り幅140mmの均一なチューブ状原反を作成した。

【0067】次いで、これらの原反を、均一な状態で延伸工程での2対の差動ニップロール間に通し、その間にある加熱ゾーンで70℃の雰囲気下に通して加熱し、62℃の熱風雰囲気下の延伸ゾーンで同流れ方向出口部に設置してあるエアー封入用ニップロールで内部に空気を圧入することにより、連続的に膨張バブルを形成させ、冷却ゾーンの延伸終了部で20℃の冷風を吹き付け、延伸を終了させ、次に流れ方向、下流側の出口部ニップロールを閉じ、内部の空気を閉じこめ連続的に、その延伸倍率が、ほぼ縦5.0倍、横4.7倍になるように同時2軸延伸し、次に該ニップロール及びその流れ方向上流部にあるデフレクターで均一に折りたたみ、次の工程で所定温度にそれぞれ制御した3ゾーンからなるヒートセットゾーンに連続的に通し、次に巻き取り機で耳を切り取り、厚み約9.5μmの2枚のフィルムに巻き取った。実施例1、2のフィルムの延伸安定性は、比較例1、2の場合にバブルの揺れが多くて不安定であり、特に比較例1のフィルムはバンクが多かったのに比較して、安定であった。

【0068】

【表1】

後、包装テストを実施した。包装テストは、市販の電子レンジ加熱用の磁器（又はプラスチック）製容器にライスを盛り上げ、その上にカレーを乗せ、電子レンジで加熱時間を色々変えて、サンプル繰返し数n=5で実

施した。最初に、上記実施例 1、2、比較例 1、2 のフィルムを収納したそれぞれの箱でラッピングした。その結果、箱からの引き出し性は、実施例 1、2 のフィルムは市販の塩化ビニリデン系樹脂製（以後、市販 PVDC と略する）の場合と同様に適度な抵抗で正確に所定量引き出せたが、比較例 1（以後、比 1 と表す）のフィルムは、箱から出過ぎたり、静電気が発生し、あちこちにくつついたりして、ラッピングし難かった。比較例 2（以後、同様に、比 2 と表す）のフィルムは、明らかにべとつき過ぎで、箱の一部にくっいたり、手にまとわりついたり、不具合であった。

【0070】次に箱についている刃物でのカット性に関しては、実施例 1、2 のフィルムは、該前述の食品類の包装でも臭いバリアー性もあり、市販 PVDC 製と同様に、心地よく切れ、刃切れ性が良かった。比 1 は、フィルムの弾性率が高過ぎる為、又密着性がほとんど無い為に、カット時にフィルムが箱先の押さえの部分に固定出来難く、ロールの巻芯部がブロッキングし引っ張り出し難かったり、局部的にずれ出てきたりして、刃先に食い込み難く、切断面が刃先から外れ斜めに裂けたりし、著しくカット性が悪かった。又包装性が悪く（静電気ですりフィルム同士がくっいたり、どこか勝手な所にくっいたり、とは言っても肝心な容器、及びフィルム同士への密着性が全く無く、フィルムが広がってしまい包装を固定出来なく）使いものに成らなかった。比 2 は、カット性は実施例に比し柔らかすぎや物足りない感じはあったが、べとつき、カット直後の、フィルムの展張保持性が悪く、オーバーラップ性がかえって悪かった。

【0071】次に電子レンジでの加熱時では、比 1 は、フィルムが上記の様に密着しないので水蒸気が漏れやすく、局部加熱に成りやすく、内容物が外にこぼれ易く、食品の味もまずくなった。比 2 は、フィルムの収縮性が高く、密着部がずれて、フィルムと容器が剥がれ易く、内容物（カレー）との接触部が、加熱時間がやや長い時は破れ、又プラスチック（PP；ポリプロピレン）製の容器の場合は容器に部分的に溶着し、フィルムの剥離後に容器を汚してしまうことが見られた。実施例 1、2 のこれらの不良現象はいずれも全くなく、良好に包装及び加熱でき、後で容易にフィルムを剥離除去出来、且つ調理品の味も良好であり、又焼き魚を包装しても保存時に臭いがフィルムを通して漏れることもなく（これらの前述の該酸素バリアー性は実施例 1 が 100cc、実施例 2 が 115cc であった、但し単位の一部は前述のごとく省略する）、又被包装物が乾く傾向もなく、本発明の

好ましい範囲内の特性であった。

【0072】比較例 2 では、該酸素バリアー性は約 10,000cc であり、これでは同様な方法で臭いがフィルムを通して漏れてくる傾向にあり、且つ被包装物も乾燥し易い傾向にあった。又ロールフィルムの前述の保存時に、実施例 1、2 のものは問題が無かったが、比 2 のものは、端部からの添加剤の染みだし、表面の過剰のべとつき等の現象が見られた。又比較例 3（同じく比 3 と記す）として表層に、L-乳酸 77 モル%に、D-乳酸 23 モル%共重合した樹脂（結晶熔点 96℃、結晶化度約 7%）を使用した以外は、実施例 1 と同様にフィルムを得た。このものは、上記と同様な加熱包装テストで、フィルム同士、被包装物、容器等にフィルム表面が溶融し融着し剥離するときに破片が切れ残存する傾向にあった。

【0073】

【実施例 3～7】表 2 に示す如く、表層／内層／表層の 2 種 3 層の層構成にて、それぞれの層構成比が 35/30/35（各%）で、表層には表 2 に示す脂肪族ポリエステル系樹脂（B）、及び表層用樹脂の所定量（樹脂 100 重量部に対し）に表 2 に示す各々量の添加物（C）を用い、各々の液状添加物（C）としては実施例 3、4、5、6 の順に使用した同添加剤の混合比を示すと、C-1/C-7 の 1/3、C-2/C-5/C-8 の 3/1/5、C-3/C-7 の 3/1、C-4/C-8 の 1/2 を選定し、内層用樹脂（A）には同様に表 2 に示す如くに選定し、これ等を実施例 1 と同様な方法で添加混練し、延伸温度、延伸倍率、熱処理等をそれぞれ調整し、同様に加工し、下記特性で、又それぞれは平均厚み 8.5μm の延伸フィルムを得た。延伸性はいずれも良く、大きな問題はなかった。

【0074】また、実施例 7 としては、実施例 3 のフィルムの回収品を回収層として利用し、これを同実施例 3 の表層と内層の間に挿入し、表層／回収層／内層／回収層／表層の 3 種 5 層構成で、それぞれの層構成比を 25/10/30/10/25（各%）とし、延伸温度、延伸倍率、熱処理等をそれぞれ調整し、同様に加工し、平均厚み 8.5μm の延伸フィルムを得た。延伸性はいずれも良く、大きな問題はなかった。実施例 3 に回収層を追加した実施例 7 は表から略するが、好ましい範囲内のもので有り、加工性も含め、実施例 3 と大差なく諸特性ともいずれも好ましい範囲内にあった。

【0075】

【表 2】

29
表 2

| | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| 表層の樹脂 (B) | B-4 | B-5 | B-6 | B-5 |
| (C) 添加量 (重量部) | 15 | 16 | 18 | 17 |
| 内層の樹脂 (A) | A-2 | A-4 | A-6 | A-8 |
| 引張弾性率 | 95 | 125 | 85 | 130 |
| 加熱収縮率 | 10 | 7 | 4 | 3 |
| 加熱収縮応力 | 230 | 190 | 220 | 185 |
| 耐熱性 | 170 | 175 | 195 | 185 |
| 密着仕事量 | 21 | 23 | 30 | 22 |

(単位は略す)

【0076】これらのフィルムを、実施例 1 の場合と同様に包装テストを実施した。その結果、引き出し性、カット性、展張性、オーバーラップ性、密着性、加熱性、臭いバリアー性のいずれも問題なく（該酸素バリアー性は、いずれも 200cc 以下であった）、比較のために上記実施例 5 の内層に B-1 を配した場合は、該酸素バリアー性は 4, 500cc であり実施例 1 と同様な臭い漏れテストでにおいが漏れる傾向にあった。又、被包装物も乾燥し易い傾向にあった。その他を順次、テストしたが、特に問題は、見られ無く、実施例 1、2 の場合と同様に本発明の好ましい範囲内で有った。

【0077】

【実施例 8～11】前述、又は表 (3) に示す如く、表

表 3

| | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 | 実施例 11 |
|-------------|-------------|-------------|--------|--------|
| 表層樹脂組成物 (D) | D-1 | D-2 | D-3 | D-7 |
| 内層樹脂 (A) | A-6 /D-4 | A-7 /D-5 | A-2 | A-8 |
| 引張弾性率 | 90 | 85 | 100 | 95 |
| 加熱収縮率 | 5 | 8 | 10 | 12 |
| 加熱収縮応力 | 320 | 230 | 200 | 310 |
| 耐熱性 | 185 | 165 | 180 | 160 |
| 密着仕事量 | 25 | 23 | 20 | 22 |

(単位は略す)

これらのフィルムを、実施例 1 と同様に評価した。いずれも同様に大きな問題は無く良好に包装及び加熱処理が出来、その酸素バリアー性も 200cc 以下であり、臭いバリアー性もあり本発明の好ましい範囲内の性能であった。

【0079】

【実施例 12】表層 (1、5 層) 用の脂肪族ポリエステル系樹脂 (B) として、前述の B-1、中間層 (2、4 層) 用の脂肪族ポリエステル系樹脂 (B) として前述の D-6、内層 (3 層) 用のポリグリコール酸系共重合体 (A) として A-8、次に該表層用の添加剤 (C) として、C-7 を 10 重量部に、C-1 を 3 重量部、グリコライドを 2 重量% を混合した添加剤を、該中間層には C-4 を 3 重量部、C-8 を 10 重量部、L-乳酸より成るラクチドを 3 重量部添加し、両者は各々別個に、同様な三台の押出機を用いて前述同様に混合し、多層環状ダイより 3 種 5 層状 (B-1/D-6/A-8/D-6/B-1: 層構成比は 30/10/20/10/30: 各

層/内層/表層の 2 種 3 層の層構成で、それぞれの層構成比を 35/30/35 (各%) にし、表層には、該脂肪族ポリエステル系樹脂 (B) に他の熱可塑性樹脂を所定量加え更に該添加剤 (C) を所定量混合した表 3 に示す前述の樹脂組成物 (D) を用い、内層の樹脂には、表 3 に示す各脂肪族ポリエステル系樹脂 (A) を使用し、実施例 8 では、A-6 に D-4 を混合 (20 重量%) し、実施例 9 では、A-7 に D-5 を混合 (10 重量%) して用いた。その後は、実施例 1 と同様に、加工・処理し、平均厚み約 9.1 μ m のフィルムを得た。

【0078】

【表 3】

々%) に押出し、実施例 1 と同様な方法で加工し、適時熱処理をして結晶化を進め、平均厚み約 9 μ m の延伸フィルムに加工した。その特性は、「引張弾性率/加熱収縮率/加熱収縮応力/耐熱性/密着仕事量」の順に表して、「125/2/230/180/27 (それぞれ前述の単位は略す)」であつた。各包装テストも大きな問題は無く、実施例 1 と同様に、臭いバリアー性（該酸素バリアー性 200cc 以下）もあり、本発明の好ましい範囲内であった。

【0080】

【実施例 13】表層 (1、5 層) 用の脂肪族ポリエステル系樹脂 (B) として、前述の B-5、中間層 (2、4 層) に該添加剤 (C-7) を 3 重量部添加したエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂 (メルトインデックス: 0.8、密度: 0.935 g/cm³)、内 (3 層) 層用のポリグリコール酸系重合体 (A) として A-3 を選定し、該表層用の添加剤 (C) として、C-7 を 6 重量部に、C-8 を 7 重量部にして押出し、得られた原反に電

子線（エネルギー：500KV）照射装置で照射線量6メガラドの処理をした以外は、実施例（1）と同様にし、上記と同様に加工して、平均厚み約9.0 μ mの延伸フィルムとした。その特性は、上記実施例12と同様の順に、「74/11/250/190/19（それぞれ前述の単位は略）」であつた。各包装テストも、上記と同様に好ましい範囲内であり、臭いバリアー性（該酸素バリアー性も200cc以下）もあり、大きな問題が見られなく、本発明の好ましい範囲内のものではあつた。

【0081】

【実施例14】実施例1と同様な組成、層構成のフィルムを、多層（3層）Tダイ（面長：450mm、開口スリット：0.6mm）を用いた市販のキャストイング設備で、ドロー比（引き出し比）：43倍で、14 μ mのフィルムを得て、次に熱処理し、同様な小巻ロールに仕上げた、その特性は、「引張弾性率/加熱収縮率/加熱収縮応力/耐熱性/密着仕事量」の順に表して、「65/0/0/185/15（それぞれ前述の単位は略

す）」であつた、加工性は、Tダイのスリットがゴミ・ゲル・炭化物等で詰まりやすく、又ドロウダウンし易く厚み制御がややむずかしかった。またキャストロールに持ち込まれやすく、ロール剥離性がやや悪かった。包装テストでは、実施例1よりカット性、密着性等がやや劣っていたが、臭いバリアー性を含む他の特性は程々であり、使用できる範囲内であつた。これは厚みが厚めで、フィルムに延伸配向が掛かっていない為等であると思われる。

10 【0082】

【発明の効果】本発明により環境・衛生的にも優れた樹脂組成物を、多層状に組み合わせてフィルムに加工することにより、特定の特性を付与したバリアー性、耐熱性を具備した非ハロゲン系の省資材型の環境対策に合致したフィルムとして、包装時の種々の要求特性（使い勝手等）に叶い、且つ廃棄処理も容易で、家庭用ラップ用フィルムとして有用な多層密着性耐熱ラップフィルムが提供出来た。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AH02 AK01A AK42B BA02
BA07 CA30B GB23 JA04A
JA04B JA11A JA11B JJ03
JK07 YY00B
4J002 AC022 AC082 AE053 BA002
BA012 BB102 BC042 CF181
CF182 CF192 CH023 CH053
CJ002 CL002 EE036 EH006
FD023 FD026 FD203 FD206
GF00 GG02
4J029 AA02 AB01 AB07 AC02 AD06
AE03 BA02 BA03 BA04 BA05
BA07 BA08 BD02 BD07A
BF09 BF17 BF18 CA02 CA03
CA04 CA05 CA06 CA09 CD03
EA02 EA03 EA05 EG02 EG03
EG05 EG07 EG09 EH03